(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331395

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl.⁵ C 0 9 D 11/00

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

11/10

PSZ PTM

7415-4 J 7415-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平4-140326

平成 4年(1992) 6月1日

(71)出願人 000002369

セイコーエブソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 石橋 修

長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー

エプソン株式会社内

(72)発明者 塚原 道也

長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー

エブソン株式会社内

(72)発明者 清水 純子

長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー

エプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54) 【発明の名称 】 水性記録用インク

(57)【要約】

【目的】いったん印字された文字等が耐水性を有し、かつ印字時のにじみがなく、ノズルの目詰まりが起こりにくく、着色剤が顔料である場合は顔料粒子の分散安定性に優れたインクジェット記録用水性記録インクを提供すること。

【構成】 少なくとも水と着色剤と水溶性高分子で構成される水性記録用インクにおいて、水溶性高分子として水に対する溶解度が異なる少なくとも二種類以上を含有し、その一種類が20℃における水への溶解度が2重量%以下の高分子を用いる。水への溶解度が2重量%以下の水溶性高分子として、望ましくはポリビニルアルコール類を用いる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水と着色剤と水溶性高分子で 構成される水性記録用インクにおいて、水溶性高分子と して水に対する溶解度が異なる少なくとも二種類以上を 含有し、その一種類が20℃における水への溶解度が2 重量%以下の高分子を用いたことを特徴とする水性記録 用インク。

【請求項2】 前記水溶性高分子が、ポリビニルアルコ ール類であることを特徴とする請求項1記載の水性記録

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、液体インクを用いて記 録を行うインクジェットプリンタに供する水性記録イン クに関する。

[0002]

【従来の技術】従来よりインクジェット記録用のインク 組成物としては水等を基剤とした液体のインク組成物が 使われており、樹脂を含有させたものは特開昭55-6 0477、特開昭58-13675等に詳しく記載され 20 ている。これによると、水性インク中に水溶性樹脂を添 加することにより、水溶性樹脂が定着剤として作用する ため記録紙上における文字のにじみを防止でき、指定紙 に限らずどんな記録紙に対しても高品位、高解像力の印 字が可能になる。また、水溶性樹脂は保湿効果を有する ため、微細なインクジェットヘッドのノズル中でインク が固化しにくく、目詰まりを防止する効果を有する。

【0003】一方、従来のインクジェット記録用インク は着色剤として染料を溶解させたものが主なものであっ たが、その記録物は染料の特性上、耐光性、耐水性に乏 30 しいものであった。それを解決するために、着色剤とし てカーボンブラック、アニリンブラック等の顔料を用い たインクが考案され、特開昭61-283875号公 報、特開昭64-6074号公報、特開平1-3188 1号公報等に示されている。顔料を着色剤とするインク は、水性媒体中に顔料微粒子が分散されている分散系で あるため、水溶性樹脂を顔料インクに添加するとにじみ 防止作用のみならず、樹脂が分散媒中の顔料粒子に吸着 して粒子を保護し、粒子の分散を安定化させる効果を奏 することが広く知られている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしこれまでのよう に、水への溶解度が大きい水溶性樹脂をインクに添加し た場合、紙上に印字された文字に水が付着すると固化定 着したインクが再び溶解し、文字がにじんで判読が困難 になるという欠点があった。

【0005】本発明はこのような問題点に鑑みてなされ たもので、その目的とするところは、いったん印字され た文字等が耐水性を有し、かつ印字時のにじみがなく、

場合は顔料粒子の分散安定性に優れたインクジェット記

[0006]

【課題を解決するための手段】このような問題を解決す るために本発明の水性記録用インクは、少なくとも水と 着色剤と水溶性高分子で構成され、水溶性高分子として 水に対する溶解度が異なる少なくとも二種類以上を含有 し、その一種類が20℃における水への溶解度が2重量 %以下の髙分子を用いたことを特徴としている。望まし くは、20℃における水への溶解度が2重量%以下の水 溶性高分子として、ポリビニルアルコール類を用いたこ とを特徴としている。

録用水性記録インクを提供することにある。

【0007】20℃における水への溶解度が2重量%以 上の高分子を用いると、紙上にいったん定着したインク は水が付着すると容易に再溶解するため、印字物に著し い汚れが発生する。本発明は、溶解度がそれ以下の水溶 性樹脂を用いることにより、インクの再溶解を防止し、 印字物の耐水性が大きく向上する。

【0008】以下、本発明に用いられる水性記録用イン ク組成物に、使用することができる材料に関して、詳細 に説明する。

【0009】まず本発明に用いられる水性インク組成物 に使用できる着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩 基性染料、食用染料、反応染料、分散染料、建染染料、 可溶性建染染料、反応性染料、油性染料、有機顔料、無 機顔料等が挙げられる。これら着色剤の添加量は、着色 剤の種類、溶媒成分の種類、インクに対し要求されてい る特性等に依存して決定されるが、一般にはインク全重 量に対し0.2~20重量%、好ましくは0.5~10 重量%の範囲とされる。

【0010】インク組成物用溶媒としては、低粘度であ ること、安全性に優れること、取扱が容易であること、 コストが安いこと、臭気が無いこと等の理由より主に水 が用いられているが、インク中に不要なイオンの混入を 防止するためイオン交換水を用いる。

【0011】インクを紙上に定着させるために水溶性樹 脂を添加する。水溶性樹脂は溶解度の異なる2種類以上 を混合して用いる。このうち1種類は20℃における水 への溶解度が2重量%以下のものとし、印字物の耐水性 を向上させる目的で用いる。一般に水溶性樹脂の溶解度 は分子量の増加にしたがって減少するので、分子量の制 御を行えばどのような種類の水溶性樹脂でも使用可能で ある。しかし分子量が増加すると同時にその水溶液の粘 度も上昇するので、粘度上昇が大きくない水溶性樹脂を 選択する必要がある。好ましい水溶性樹脂としては、ポ リビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリプロ ピレングリコール等が挙げられる。

【0012】前記の低溶解度の水溶性樹脂以外に、1種 類または2種類以上の水溶性樹脂を添加する。水溶性樹 ノズルの目詰まりが起こりにくく、着色剤が顔料である 50 脂としては例えばゼラチン、カゼイン等のタンパク質、

40

アラビアゴム等の天然ゴム、サボニン等のグルコキシ ド、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、 ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、リ グニンスルホン酸塩、セラック等の天然高分子、ポリア クリル酸塩、ポリアクリルアミド、スチレンーアクリル 酸共重合物塩、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合物 塩、スチレンーマレイン酸共重合物塩、ビニルナフタレ ンーマレイン酸共重合物塩、βーナフタレンスルホン酸 ホリマリン縮合物のナトリウム塩、ポリリン酸等のイオ ン性高分子、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラ 10 ール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコ ール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルメチルエーテ ル等の非イオン性高分子等を用いることができる。

【0013】また、水または水と水溶性有機溶剤を前記 インクに添加することができる。水溶性有機溶剤として は、アルコール類、グリコール類が挙げられる。例え ば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピ ルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール 類、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、 プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチル 20 エーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジ エチレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、 ポリエチレングリコール等のグリコール類が挙げられる が、これらに限定されるものではない。また、水を主成 分とした媒体中に水不溶性ポリマーを分散させた分散 液、例えばアクリル酸エステル系、メタクリル酸エステ ル系、スチレン系、スチレン-アクリル共重合体、オレ フィン系及びアミノ基、アミド基、カルボキシル基、水 酸基等の親水性官能基を有するモノマー等の単独重合ま たは共重合樹脂エマルジョン、マイクロエマルジョン、 内部3次元架橋した有機微粒子、パラフィンワックス、 ポリエチレンワックス、カルナバワックス等の天然・合 成ワックスエマルジョン、ラテックス、コロイド溶液、 懸濁液等を前記インクに添加することができる。

【0014】着色剤として顔料を使用する場合には、顔 料の分散をより良好に行うために、分散剤を添加するこ とが好ましい。分散剤として、通常アニオン系、ノニオ ン系界面活性剤、または高分子分散剤等を使用したもの でも、ソープフリーでも構わない。例えば、アクリル 酸、メタクリル酸、マレイン酸等、及びこれらの塩、ア 40 クリル酸エステル類、スチレンまたはその誘導体、ビニ ルエーテル類、ビニルエステル類等のエチレン性不飽和 単量体等を単独、また2種類以上を混合及び重合させて 用いることが出来る。

【0015】その他、必要に応じて防カビ剤、防錆剤、 消泡剤、粘度調整剤、浸透剤、pH調整剤、ノズル乾燥 防止剤として尿素、チオ尿素、エチレン尿素等を添加す ることができる。

【0016】本発明に用いられる水性記録用インク組成 物の作製方法は、着色剤に染料等を用いた溶解系インク 50 の場合は水を40~80℃に加熱し、スクリューで等で **攪拌、混合、溶解させることで簡便に作製できる。また** 顔料等を用いた分散系インクの場合の分散方法は、従来 から用いられている顔料微細分散法、例えばボールミ ル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテー タ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナ イザー、パールミル、湿式ジェットミル等によってこち らも簡便に作製することができる。

【0017】また、溶解あるいは分散後のゴミ、粗大粒 子、混裁物を除去するために、フィルターを用いて加 圧、または減圧濾過処理を1回以上の工程で行う、ある いは遠心分離機を用いて遠心分離処理を単独、もしくは 濾過処理と組み合わせて行うのが好ましい。

[0018]

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明 するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではな い。尚、文中の組成比は、すべてインク全重量に対する 各成分の重量%である。

【0019】 (実施例1)

成分組成	粃	
C. I. ダイレクトプラック19・・・・・2	ż.	
グリセリン・・・・・・・・・・10)	
ジエチレングリコール・・・・・・・10)	
ポリピニルピロリドン (K-30)・・・・・2	;	
ポリビニルアルコール (K-17E)・・・・0	. 4	
ノイゲンET135(第一工業製薬登録商標) 1		
尿素・・・・・・・・・・・・1		
イオン交水・・・・・・・・・・73	. 6	
上記成分を混合して60℃で2時間攪拌、溶解し	た後	ź

30 0.8μ m径のメンブランフィルタ(アドバンテック社 登録商標)を用い、2kg/cm²の圧力で加圧濾過 し、本発明のインクを得た。水溶性樹脂として用いてい るポリビニルピロリドン (K-30) は、東京化成製平 均分子量約40、000のポリビニルピロリドンであ り、ポリビニルアルコール (K-17E) はデンカポバ ール(電気化学工業(株)登録商標、溶解度 0. 7%)

【0020】また吐出ノズル径40μm、圧電素子駆動 電圧80V、駆動周波数6kHz、解像度360ドット /インチ、インク吐出量0.1μgに調整した試作24 ノズルインクジェット評価機を用いて、PPC用紙 (ゼ ロックス社登録商標 PPC用紙)、再生紙 (本州製紙登 録商標やまゆり)、ボンド紙(ミード社登録商標ギルバ ートボンド25%コットン紙)、上質紙(王子製紙登録 商標OK上質紙L)にべた、アルファベット文字等を印 字し下記に示すテスト1~7の評価を行った。評価結果 を表1に示す。

[0021]

【表1】

にじみが観察されない・・・・・・・・◎

若干にじみが発生するが、文字は判別できる・・△

			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
	テストNo.	1	2	3	4	5	6,6	7
	試験事項	印字品質	濃度	耐水	耐水簸	指触	吐出	保存
着	実施例 1	. @	©	©	0	0	0	-
色	比較例1-1	0	0	×	×	Δ	0	
剤	比較例1-2	0	0	0	0	0	×	_
か	比較例1-3	0	0	×	×	Δ	0	_
染	実施例 2	0	©	0	0	0	0	_
料	実施例3	0	0	0	0	0	0	~
	実施例 4	0	0	0	0	0	0	-
着	実施例 5	· (e)	0	0	0	©	0	0
2	比較例5-1	0	0	×	×	0	©	©
剤	比較例5-2	0	0	0	@	0	×	×
が	比較例5-3	0	0	×	×	0	0	©
顔	実施例 6	0	©	0	©	0	0	0
料	実施例 7	0	Δ	©	0	0	0	0
	実施例8	0	0	0	©	<!--</th--><th>©</th><th>0</th>	©	0

	実施例8	©	0	0	© .	© .	0	0		
【0022】(テスト1)文字印字サンプル目視による					著しくにじみが発生して文字が判別できない・・×					
印字品質評価。			30		F4) 300					
【0023】訶	価結果は、次のようにな	分類した。							する耐水擦	
[0024]				性評価。					3 11037374324	
にじみが肉眼で	[*] 観察されない・・・・	• • • • • ⊚		[00:	29】評価約	吉果は、	欠のよう	に分類し	た。	
にじみは見られ	るが文字は認識できる	• • • • • △		[00:					0	
文字が認識でき	ない・・・・・・・	· · · · ×		汚れがり	まとんど観察	されない	,		· · ◎	
(テスト2)Ma	ncbeth TR-927型(Kollo	morgan社登録	奇	若干汚れがあるが、罫線の濃度はあまり低下しない・・						
標)光学濃度計	・(アパーチャーサイズム	4 mm) による	べ	• • △						
た印字部分の濃	度評価。			汚れがも	あり、罫線の)濃度が見	月らかに(低下する	· ·×	
【0025】評	価結果は、次にように分	分類した。		(テスト5) 文字印字部分を、印字終了5分後指で擦						
[0026]			40	り、即写	片汚れを目 視	で観察っ	する指触	生評価。		
	3以上・・・・・・			[003	3 1 】評価編	吉果は、ど	欠のように	こ分類し	た。	
	1以上1.3未満・・			[003	3 2]					
O. D. 值1.	1未満・・・・・・	· · · · ×		印字物剂	られが観察さ	れない			• • •	
	通文字印字部分にスポー		•	若干印写	=物汚れが発	き生するだ	ぶ、文字に	は判別で	きる・・・	
	でそのまま放置して、F	叩字された文字	の	\cdot \cdot \triangle						
にじみを観察す				印字物剂	られで文字が	判別でき	ない・		· ·×	
	価結果は、次のようにタ	}類した。		(テスト	、6)36時	間常温で	での連続時	印字中の	ドット抜け	
[0028]				の有無を	:調査する、	連続吐出	安定性語	平価。		

50 [0034]

【0033】評価結果は、次のように分類した。

36時間以内にドット抜け10回以内発生・・・◎
24時間以内にドット抜け10回以内発生・・・△
1時間以内にドット抜け10回以上発生・・・・×
評価結果は、テスト1−6のいずれも◎であった。
【0035】 (比較例1-1) これは、実施例1よりポ
リビニルアルコールを除き、その分をイオン交換水で補
ったものである。調製は実施例1と同様に行った。
【0036】この例においては、含まれている水溶性樹
脂が溶解性の高いポリビニルピロリドンのみであるた

脂が溶解性の高いポリビニルピロリドンのみであるた め、固化定着したインクが再溶解しやすく、テスト3・ 10 この例でも、実施例1と同様に良好なインク特性が得ら 4の耐水性・耐水擦性評価が大きく悪化した。

【0037】 (比較例1-2) これは、実施例1よりポ リビニルピロリドンを除き、その分をイオン交換水で補 ったものである。調製方法は実施例1と同様に行った。

【0038】この例においては、ポリビニルピロリドン が持つ保湿効果が損なわれるため、インクジェットへッ ドの目詰まり現象が発生し、テスト6の吐出安定性が悪

【0039】(比較例1-3)これは、実施例1と比較 して添加するポリビニルアルコールをデンカポバールK 20 たものである。調製方法は実施例1と同様に行った。 -05 (電気化学工業 (株) 登録商標、溶解度 2.5 %) に変更したものである。調製方法は実施例1と同様 に行った。

[0040]

成 分	組成比
C. I. ダイレクトプラック19・・・・	• • 2
グリセリン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 1 0
ジエチレングリコール・・・・・・	- 10
ポリピニルピロリドン (K-30)・・・	• • 2
ポリビニルアルコール (K-05)・・・	••1.5
ノイゲンET135 (第一工業製薬登録商	5標) 1
尿素・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	••1
イオン交換水・・・・・・・・・・	· 72. 5
この例においては、ポリビニルピロリドン	、ポリビニル
アルコールともに溶解度が大きいため、固	化定着したイ
ンクが再溶解しやすく、テスト3・4の耐	水性・耐水擦

【0041】 (実施例2) これは実施例1と比較して、 添加する水溶性樹脂のうちの一種類をポリビニルアルコ ールからポリプロピレングリコール (第一工業製薬製、 溶解度1.7%)に変更したものである。調製方法は実 施例1と同様に行った。

[0042]

性評価が大きく悪化した。

成 分	組成比
C. I. ダイレクトプラック19・・・・・	• 2
グリセリン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	10
ジエチレングリコール・・・・・・・・	10
ポリピニルピロリドン (K-30)・・・・・	• 2
ポリプロピレングリコール・・・・・・・	• 1
ノイゲンET135 (第一工業製薬登録商標)	• 1
尿素・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 1
イオン交換水・・・・・・・・・・・・・・	73

れた。比較例1-1~1-3と同様に、ポリプロピレン グリコールを除いたもの、ポリビニルピロリドンを除い たもの、溶解度の高いポリプロピレングリコール (溶解 度2. 9%)を添加したものを作製して試験を行った が、いずれも対応する比較例と同様の結果が得られた。 【0043】(実施例3)これは実施例1と比較して、 添加する水溶性樹脂のうちの一種類をポリビニルアルコ ールからポリビニルブチラール(電気化学工業登録商標 デンカブチラール#2000-L、溶解度 0. 6%) に変更し

[0044]

30

成 分 組成比	
C. I. ダイレクトプラック19・・・・・2	
グリセリン・・・・・・・・・・・10	
ジエチレングリコール・・・・・・・10	
ポリピニルピロリドン (K-30)・・・・・2	
ポリビニルプチラール(#2000-L) ・・・・・0.3	
ノイゲンET135(第一工業製薬登録商標)1	
尿素・・・・・・・・・・・・・1	
イオン交換水・・・・・・・・・・73 7	

この例でも、実施例1と同様に良好なインク特性が得ら れた。比較例1-1~1-3と同様に、ポリビニルブチ ラールを除いたもの、ポリビニルピロリドンを除いたも の、溶解度の高いポリビニルブチラールを添加したもの (溶解度2.3%)を作製して試験を行ったが、いずれ も対応する比較例と同様の結果が得られた。

【0045】(実施例4)これは実施例1と比較して、 水溶性樹脂であるカルボキシメチルセルロース (セロゲ ン5A、第一工業製薬登録商標) を増粘剤として添加 40 し、水溶性樹脂を三種類含むようにしたものである。

[0046]

10

成分組成比	
C. 1. ダイレクトプラック19・・・・・2	
グリセリン・・・・・・・・・・10	
ジエチレングリコール・・・・・・・10	
ポリピニルピロリドン (K-30)・・・・-2	
ポリビニルアルコール (K-17E)・・・・0.4	
カルボキシメチルセルロース・・・・・・0.5	
ノイゲンET135(第一工業製薬登録商標)1	
尿素・・・・・・・・・・・・・1	
イオン交換水・・・・・・・・・・・73.1	
この実施例においても、実施例1と同様に良好な印字特	

【0047】 (実施例5)

成(株)登録商標)である。

性が得られた。

成 分	組成比	
カーポンプラック (MA-100)・・・・	• 5	
分散剤(ノニオン界面活性剤)・・・・・	• 0. 1	
ポリピニルピロリドン (K-30)・・・・	- 5	
(溶解度15%以上)		
ポリビニルアルコール (K-17E)・・・	• 0. 4	
グリセリン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・		
エタノール・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 5	
イオン交換水・・・・・・・・・・・	79. 5	
ここで用いたカーボンブラックはMA-10	0 (三菱化	ľŁ

【0048】インクの製造は以下の手順で行ったがこれに限定されるものではない。まずカーボンブラックと分散剤をイオン交換水中にてペイントシェイカーを用いて30分以上攪拌混合し、粒径が約 1μ m以下になったことを顕微鏡観察により確認し、そこへポリビニルピロリドンとポリビニルアルコールを添加し更に30分混合攪拌し完全に溶解させる。その分散液にグリセリンとエタノールを添加して5分攪拌し、孔径 5μ m、フィルター直径47mmのステンレス製メッシュフィルターにて加圧圧力1 K g / c m 2 で加圧濾過してゴミ及び粗大粒子を除去し、平均粒径 0.15μ m、p H 6 の水性記録用インクを得た。また孔径の大きいフィルターで前濾過を行うのは、粗大粒子の捕集効率を高くするために好ましい。

【0049】なお、顔料粒子分散型インクは、現時点では完全な溶液である染料インクと同程度の吐出安定性を 40 実現することは困難であるため、テスト6の吐出安定性試験の評価基準を変更した。

【0050】(テスト6") 12時間常温での連続印字中のドット抜けの有無を調査する、連続吐出安定性評価。

【0051】評価結果は、次のように分類した。 【0052】

1 2時間以内にドット抜け10回以内発生・・・ ◎ 6時間以内にドット抜け10回以内発生・・・ △ 1時間以内にドット抜け10回以上発生・・・・ × 複数の顔料粒子が凝集すると粗大粒子化し、インクジェットヘッドのノズルの目詰まりが発生することがある。 このため、顔料粒子の保存安定性評価試験を行った。

【0053】(テスト7)ガラス製サンプル瓶密閉中における環境温度70℃、湿度85%30日間でのカーボンブラック粒子の粒径変化を400倍透過顕微鏡で観察する保存安定性評価。

【0054】評価結果を下記のように分類した。 【0055】

10 30日で粒径に変化無し・・・・・・・◎30日で若干粒径変化が観察された・・・△30日で明らかに粒径が大きくなった・・・×評価結果は、テスト1-7のいずれも◎であった。

【0056】(比較例5-1)これは比較例1-1と同様に、実施例5よりポリビニルアルコールを除き、その分をイオン交換水で補ったものである。調製は実施例5と同様に行った。

【0057】この例も比較例1-1と同様に水溶性樹脂がポリビニルピロリドンのみしか含まれていないため、20 耐水性・耐水擦性が悪化した。

【0058】(比較例5-2)これは比較例1-2と同様に、実施例5よりポリビニルピロリドンを除き、その分をイオン交換水で補ったものである。調製は実施例2と同様に行った。

【0059】この例も比較例1-2と同様に吐出安定性が悪化したほか、インク中の顔料粒子の分散安定性も悪化した。

30分以上攪拌混合し、粒径が約1μm以下になったことを顕微鏡観察により確認し、そこへポリビニルピロリドンとポリビニルアルコールを添加し更に30分混合攪 30 ルをデンカポバールK-05(電気化学工業(株)登録性し完全に溶解させる。その分散液にグリセリンとエタノールを添加して5分攪拌し、孔径5μm、フィルター 実施例5と同様に行った。

[0061]

成 分	組成比
カーボンブラック(MA-100)・・・	• • 5
分散剤(ノニオン界面活性剤)・・・・・	••0.1
ポリピニルピロリドン (K-30)・・・	5
(溶解度15%以上)	
ポリピニルアルコール (K-05)・・・	••1. 5
グリセリン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• • 5
エタノール・・・・・・・・・・・	• • 5
イオン交換水・・・・・・・・・・・	78.4
この例においても比較例1-3と同様に、[国化定着した
インクが再溶解しやすく、テスト3・4の配	対水性・耐水
擦性評価が大きく悪化した。	

【0062】(実施例6)これは実施例5と比較して、添加する水溶性樹脂のうちの一種類をポリビニルアルコールからポリプロピレングリコール(第一工業製薬製、溶解度1.7%)に変更したものである。調製は実施例50 5と同様に行った。

12

ſ	0	0	6	3	1
	\sim	\sim	\sim	•	

成 分 組成比 カーボンプラック(MA-100)・・・・・5 分散剤 (ノニオン界面活性剤)・・・・・・0.1 ポリピニルピロリドン (K-30) · · · · · 5 (溶解度15%以上) ポリプロピレングリコール・・・・・・1 グリセリン・・・・・・・・・5 エタノール・・・・・・・5 イオン交換水・・・・・・・・・・78、9 この例でも、実施例5と同様に良好なインク特性が得ら れた。比較例5-1~5-3と同様に、ポリプロピレン グリコールを除いたもの、ポリビニルピロリドンを除い たもの、溶解度の高いポリプロピレングリコールを添加 したもの(溶解度2.9%)を作製して試験を行った が、いずれも対応する比較例と同様の結果が得られた。 【0064】(実施例7)これは実施例5と比較して、 添加する水溶性樹脂のうちの一種類をポリビニルアルコ ールからポリビニルブチラール(電気化学工業登録商標 デンカブチラール#2000-L、溶解度 O. 6%) に変更し たものである。調製は実施例5と同様に行った。 [0065] 成 分 組成比

μχ.	73								RELUX.	ш
カーポン	ノブラッ	ク	(MA	<u>- 1</u>	0 0) -			5	
分散剤	(ノニオ	トン界	面和	性剤	•				0.	1
ポリビニ	ニルピロ	コリト	・ン	(K-	3 0	•			5	
(溶解	度15	%以.	上)							
ポリビニ	ニルプョ	・ラー	-ル(2000	-L)				0.	3
グリセリ	リン・・								5	
エタノー	-ル・・								5	
イオンダ	を換水・							- 7	9.	6
この例に	おいて	は印	字濃	度のネ	5干	の低	下が	みら	れた	が、
それ以外	の特性	は良	好で	あった	÷.	比較	例 5	- 1	~ 5	- 3
と同様に	、ポリ	ビニ	ルブ	チラー	ール	を除	いた	ŧσ,)、ボ	リビ
ニルピロ	リドン	を除	いた	もの、	溶	解度	の高	いオ	ペリ ビ	ニル
ブチラー	ル(溶	解度	2.	3 %)	を	添加	した	ŧσ,	を作	製し
て試験を	行った	が、	いず	れもタ	讨応:	する	比較	例と	同様	の結
果が得ら	れた。									

【0066】(実施例8)これは実施例5と比較して、 水溶性樹脂であるアクリル酸-アクリロニトリル共重合 40 体を顔料分散剤として添加し、水溶性樹脂を三種類含む ようにしたものである。

[0067]

成 分	組成比
カーポンプラック(MA-100)・・・	• • 5
分散剤(ノニオン界面活性剤)・・・・・	$\cdot \cdot 0.1$
ポリピニルピロリドン (K-30)・・・	• • 5
(溶解度15%以上)	
ポリビニルアルコール (K-17E)・・	0.4
アクリル酸-アクリロニトリル共重合体・	••0.1
グリセリン・・・・・・・・・・・・	• • 5
エタノール・・・・・・・・・・・	• • 5
イオン交換水・・・・・・・・・・・・	• 79. 4
この実施例においても、実施例5と同様に	良好な印字特
性が得られた。	

【0068】以上の実施例・比較例にみられるように、少なくとも二種類以上の水溶性高分子を含む水性記録インクにおいて、水溶性高分子のうち一種類が20℃における水への溶解度が2重量%以下の高分子であることに 20 より、印字された文字の耐水性・耐水擦性・指触性が向上し、インクジェットヘッドのノズルの耐目詰まり性や 顔料粒子の分散安定性を良好に保つことができる。

【0069】一方、20℃における水への溶解度が2重量%以下の高分子だけを含むインクは、ノズルの目詰まりや顔料粒子の凝集が起こる。またそれを含まないインクは耐水性・耐水擦性が劣り、いずれもインクジェット記録の水性記録インクとして不適当である。

[0070]

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、少なくとも水と着色剤と二種類以上の水溶性高分子を含む水性記録インクにおいて、水溶性高分子のうち一種類が20℃における水への溶解度が2重量%以下の高分子であることにより、インクジェットヘッドのノズルの目詰まりやインク中の顔料粒子の凝集を引き起こすことなく、印字された文字の耐水性、指触性が大幅に向上するという効果を有する。